

公開特許公報



特 許 願

(2,000円)

昭和 49 年 6 月 27 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称  
流動性粉末状ゴム - 充填剤コンパウンドの製造方法
2. 発 明 者  
住 所 ドイツ連邦共和国マール・ランゲヘツゲ 151  
氏 名 ゲルハルト・ベルク (ほか1名)
3. 特 許 出 願 人  
住 所 ドイツ連邦共和国マール・クライス・レツクリングハウゼン (番地なし)  
名 称 ヘミツシエ・ヴェルケ・ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト  
代表者 同 キュンテル・ハツケンベルク  
同 ボルフガング・シュティヒエルリング  
国 籍 ドイツ連邦共和国  
4. 代 理 人 T 100  
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号  
新東京ビルディング 電話(216)5031~5番  
氏 名 (0017) 弁理士 ローランド・ゾンデルホフ

①特開昭 50-43144

④公開日 昭50.(1975) 4. 18

②特願昭 49-73757

②出願日 昭49.(1974) 6. 27

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6692 48

6023 48 6843 48

6692 48 6843 48

⑤日本分類

25(0)B211

25(0)C111.211

25(0)A211.2

25(0)A221.1

25(0)A121.17

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

C08L 9/00

C08L 9/06

C08L 23/16

C08K 3/04

C08K 5/01

C08J 3/16

明 細 書

- 1 発 明 の 名 称  
流動性粉末状ゴム - 充填剤コンパウンドの製造方法
- 2 特 許 請 求 の 範 囲  
場合ににより油状可塑剤を含有する高粘度ゴム溶液を、乳化剤を含有する水中に乳化し、該水エマルジョンを、場合ににより油状可塑剤を含有する固体充填剤の水分散液と混合して安定な貯蔵可能な混合液となし、この安定な混合液を、場合にによりアルカリ性炭酸塩溶液を添加した酸性の水中へ混入し、その場合全沈殿工程中 pH 値を 0.1 ~ 7 の間であるようにし、沈殿せる、微粒状のゴムコンパウンドをゴム溶剤の同時溜去の下に水と分離し、かつゴムコンパウンドを乾燥することにより流動性粉末状の、場合ににより油状可塑剤を含有するゴム - 充填剤コンパウンドを製造するに当り、乳化剤を含有する水に、場合ににより油状可塑剤を含有するゴム溶液を混入する前、間またはその後、電解質高分子水

溶性コロイドを添加し、こうして得られた混合液の pH 値を 7 ~ 14、有利に 10 ~ 13 に調整することを特徴とする流動性粉末状ゴム - 充填剤コンパウンドの製造方法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、場合ににより油状可塑剤 (Weichmacheröl) を含有する高粘度ゴム溶液を、乳化剤および特定の乳化助剤を含有する水に乳化し、該水エマルジョンを、場合ににより油状可塑剤を含有する固体充填剤の水分散液と混合して、安定な、貯蔵可能な混合液となし、該安定な混合液を、場合にによりアルカリ性炭酸塩溶液を添加した酸性の水に混入し、その場合全沈殿工程中 pH 値は 0.1 ~ 7 の間であるようにし、沈殿せる、微粒状ゴムコンパウンドをゴム溶剤の同時溜去下に水と分離し、ゴムコンパウンドを乾燥することによつて流動性粉末状の、場合ににより油状可塑剤を含有するゴム - 充填剤コンパウンドを製造する方法に関する。

ゴム溶液および充填剤、有利にカーボンブラ

ックから、流動性粉末状の、場合により油状可塑剤を含有するゴム-充填剤コンパウンドを製造するために、過去において既に若干の適当な方法が提案された(西ドイツ国特許出願 P 2 2 1 4 1 2 1、5号および P 2 3 2 4 0 0 9、7号)。これによれば、第1工程において、場合により油状可塑剤を含有する濃度約1.0%のゴム溶液を乳化剤、有利にアルキルアミン-アルコキシレートの存在において水中に乳化する。第2工程において、場合により油状可塑剤を含有する充填剤を、場合により乳化剤、有利にアルキルアミン-アルコキシレートの存在において水中に分散させる。第3工程において、2つの水分散系を相互に混合する。最後に、該混合液を第4工程において、場合によりアルカリ珪酸塩を含有する酸性の熱水中に混入し、その場合ゴム-充填剤コンパウンドは、ゴム溶剤の同時溜去下に微粒状で沈殿する。沈殿せるコンパウンドを水と分離しかつ乾燥することにより、場合により油状可塑剤を含有する流動性の粉末

状ゴム-充填剤コンパウンドが得られる。

ゴム溶液は自体公知の方法で、常用の溶液重合法により、すなわち一定圧力、有利に常圧において、かつせまい温度範囲内で、例えばチーグラ-触媒またはリチウム触媒の存在において、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンのような溶剤の使用下に製造されるが、その場合固体含量6~12%が得られる。このような溶液は重合の際に生じる状態形で直ちに提案された方法で処理してエマルジョンにすることができる。有利なゴムとしてはBPMおよびBPD M、ブタジエンのリチウム触媒系ホモ重合体、並びにビニル基成分8~50%の、ブタジエンとスチロールとのリチウム触媒系共重合体が適している。この提案の方法の殊に有利な実施形態によれば、ブタジエンを、一方でリチウム有機化合物および他方でルイス塩基より成る触媒系の存在において断熱重合することにより得られ、かつビニル基成分25~50%を有するポリブタジエンより成るようなゴムが使用される(西ドイツ

国特許出願 P 2 2 6 0 3 4 0、3号および P 2 3 2 4 0 0 9、7号)。

断熱重合法により得られたポリブタジエン溶液は25%までの固体含量を有することができるが、その場合溶液粘度は4000 cPに達する。このような溶液は、従来公知のないしは提案された乳化条件下では安定な水エマルジョンにすることができない。それ故重合に、有機溶剤の混入により粘性および固体含量を減少する稀釈工程を接続しなければならなかつた。この提案の方法に最も有利な値は固体含量10%および粘度200~500 cPである。それ故これによれば、経済上かつ実施技術上の理由から、リチウムの存在におけるブタジエンの断熱性ホモおよび共重合において生じる、多量の固形物質を含有する高粘度溶液は、重合において生じる形態で直ちに処理できることが非常に必要である。

もう1つの問題は、ゴム溶液の水エマルジョンと充填剤の水分散液とより成り、これが普通

の場合には安定、貯蔵可能でかつ稀液性である混合液が、一定のゴム-、充填剤-および油状可塑剤の組合せの場合、例えば油状可塑剤を含有するカーボンブラックより成る特定の分散液を使用する場合に、非常に減少せる安定時間を有するということがある。これはしばしばわずか1分にすぎない。この安定性低下は分散系の混合後に直ちに起きるクリーム状化(Verkremung)に現われる。この場合粘度は著しく上昇しかつ計量および運搬が困難となる。殊に不都合な場合には、クリーム状化過程に引続いて分散系が破壊し、その場合にゴム溶液が分離する。このような破壊された系は引き続き経済的に処理して粉末状ゴムコンパウンドを得るためには不適当である。尤しかに安定性の低下は、適当な方法により混合工程と沈殿の間の時間を、この系が破壊する臨界時間を下廻る程度に短かく選択することにより予防することができる。しかし准安定の系が生じうるという事実は、作業上および生産技術上の観点から見れば極めて不十

けである。

本発明の方法の課題は、前述せる欠点と難点とをできるだけ簡単かつ経済的な方法で回避することにある。

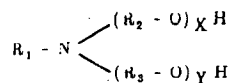
流動性粉末状の、場合により油状可塑剤を含有するゴム-充填剤コンパウンドは、場合により油状可塑剤を含有する高粘度ゴム溶液を、乳化剤を含有する水に乳化し、該水エマルジョンを、場合により油状可塑剤を含有する固体充填剤の水分散液と混合して安定な貯蔵可能な混合液となし、この安定な混合液を、場合によりアルカリ硅酸塩溶液を添加した酸性の水へ混入し、その場合全沈殿工程中 pH 値は 0.1 ~ 7 の間にあるようにし、沈殿せる、微細なゴムコンパウンドを、ゴム溶剤の同時溜去下に水と分離し、ゴムコンパウンドを乾燥することにより製造する際に、乳化剤を含有する水に、場合により油状可塑剤を含有するゴム溶液を混入する前、その間または後に、電解質高分子水溶性コロイド、有利に高分子ナトリウムポリアクリレート

を添加し、こうして得られた混合液の pH 値を 7 ~ 14、有利に 10 ~ 13 に調整する場合に得られることが判明した。使用したコロイドの量は、乳化剤量に対して 1 ~ 10 重量%の間であつてよい。

これによれば、極めて簡単な方法で、例えばリチウムの存在におけるブタジエンの断熱重合で生じるような、多量の固体成分を含有する高粘度のゴム溶液を直接に水で処理して安定な水エマルジョンにし、これを充填剤-水分散液と合して安定で貯蔵可能な混合液を得ることがができる。これによれば、この混合液の安定性は、ゴム、充填剤および油状可塑剤のような混合成分に影響されない。さらにこれによれば、驚異的に簡単な方法で前述の欠点を同時に除去することが可能である。それで 26%までの固体含量および溶液粘度 40 ~ 40000 cP を有するゴム溶液を水エマルジョンに変えることができるだけでなく、該エマルジョンと充填剤-水分散液との混合液を、長期間に亘る中間貯蔵が

問題にならない程度に安定化することもできる。この事実、沈殿工程における障害により混合液を直ちに処理することができない場合に非常に重要である。

本発明による方法における乳化剤としては一般式：



〔式中  $R_1$  は C - 原子数 1 ~ 20、有利に C - 原子数 12 ~ 18 を有するアルキル基およびアルケニル基、 $R_2$  および  $R_3$  はエチレン基またはプロピレン基、および X および Y は 1 ~ 80、有利に 6 ~ 20 の間の整数を表わす〕のアルキルアミン-オキシアルキレートが適当である。

適当な化合物は、例えばラウリル-、ミリスチル-、セチル-ステアリル-およびオレイル-アミン-オキシエチレート、並びに例えばラウリルアミン-オキシプロピレートである。

乳化剤は、ゴム溶液に対し 0.05 ~ 2.0 重量

%、有利に 0.2 ~ 1.0 重量%の量で使用される。

使用しうる電解質高分子コロイドは、分子量 100000 ~ 2000000、有利に 250000 ~ 1500000 を有する水溶性ナトリウムポリアクリレートである。

高分子ナトリウムポリアクリレートは、有利に 1% 水溶液として、ゴム溶液に対し 0.001 ~ 0.5 重量%、有利に 0.005 ~ 0.1 重量%の間の量で使用される。このナトリウムポリアクリレート溶液は、殊に 5000 cP 以上の粘度を有するゴム溶液を処理すべき場合に有利に分散工程前に水に添加される。

本発明の方法の特殊な実施形態において、ゴム溶液の粘度および充填剤含量が、高分子ナトリウムポリアクリレートで安定化することなく、乳化剤を含有する水を使用して安定なエマルジョンを得るために十分に低い場合には、高分子ナトリウムポリアクリレートはゴム溶液と水とより成るエマルジョンに、乳化工程後でカー

ボンブラック分散液と合する前にはじめて添加される。またあとで安定化されたエマルジョンも、カーボンブラック分散液と非常に安定で貯蔵可能な混合液を生じる。

本発明の方法には、有機溶剤に可溶性の多数の公知ゴム型、例えば特定の1, 2-位結合分を含有するポリブタジエン、アルケン重合体、BPM-ないしはBPRM型および溶液中で製造せるブタジエンとスチロールより成る共重合体が適当である。有利に、その分子量が広範囲に亘る重合体を使用することができる。溶液粘度 $[\eta]$ が1.0 dl/g ~ 10 dl/g の間にある生成物は支障なく使用することができる。このゴム溶液は、自体公知の方法で、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンのような溶剤を使用し、例えばチーグラ-触媒またはリチウム触媒の存在における溶液重合法により製造される。

脂肪族溶剤中で製造されかつ重合において相応する後処理後に生じる形態で直ちに使用できるような重合体がすぐれている。本発明方法の

範囲内では殊に、リチウム触媒の存在におけるブタジエンの重合またはブタジエンとスチロールとの共重合により得られたようなゴムが適当である。この重合は、例えば米国特許第2975160号明細書、西ドイツ国特許公告公報第1300239号および西ドイツ国特許公開公報第1495655号に記載されているような公知の方法で行なわれる。この場合に得られる重合体はビニル基含量8~50%を有する。

本発明の方法の殊に有利な実施形態によれば、一方でリチウム-有機化合物と他方でルイス塩基とより成る触媒系の存在におけるブタジエンの断熱重合により得られ、かつビニル基含量25~50%を有するポリブタジエンより成るようなゴムが使用される。ホモポリブタジエンと共に、ブタジエンと最高60重量%のスチロールとより成り、ブタジエン8~30%が1, 2-位置に結合されている共重合体が好適である。この共重合は同様有利に断熱で行なわれる

。この場合一方では、ブタジエンと最高60%のスチロールとより成りかつその中に含有されたポリブタジエンがビニル基含量8~30%を有するブロック共重合体を使用される。これには、他方では、ホモ重合体と同様に製造され、ブタジエンと最高40重量%のスチロールとより成りかつブタジエン8~30%が1, 2-位置に結合されている統計的共重合体も有用である。

リチウム触媒の存在におけるブタジエンないしはブタジエン-スチロール混合物の重合により得られたゴム溶液の代りに、適当に製造された重合体の再溶解により得られるようなゴム溶液も使用することができる。

充填剤としては有利に、ゴム工業において常用のカーボンブラックが挙げられる。可能なものは、例えばSAF-、ISAF-、HAF-、FDF-カーボンブラックのようなあらゆる活性級カーボンブラックからMT-カーボンブラックに及ぶ。しかしまた、例えば高活性珪酸

のような白色充填剤を混入することもできる。あらゆる充填剤は、乳化剤不含の水懸濁液または乳化剤含有の水分散液として、ゴム溶液の水エマルジョンと、例えば7~14、有利に10~13の間のpH値で簡単に攪拌することにより混合される。乳化剤含有水分散液の製造のために使用できる乳化剤は、有利にゴム溶液と水よりエマルジョンを製造する場合に使用されると同じアルキルアミン-オキシアルキレートである。使用すべきカーボンブラックの量は、ゴムに対し1~500重量%の間、有利に40~150重量%の間である。白色充填剤の量は、ゴムに対し1~500重量%、有利に25~150重量%の間である。カーボンブラックと白色充填剤との組合せも同様可能である。

油状可塑剤としてはこれに常用の精油所製品が使用され、これは使用目的に従い殊に芳香族系、ナフテン系ないしはパラフィン系炭化水素より成る。油状可塑剤の使用量は、ゴムに対し1~100重量%、有利に30~60重量%の

間である。

本発明の方法によれば、カーボンブラックまたは珪酸のような充填剤を最適の分散液でかつほぼ任意の量でエマルジョン中に混入できだけでなく、例えば老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄および加硫促進剤のような加硫に必要なすべての助剤を混入することもできる。本発明による方法によれば、鉱物油可塑剤は2つの異なる方法でゴムコンパウンド中に混入することができる。その1つは油状可塑剤を水、高分子ナトリウムポリアクリレートおよび乳化剤より成る安定なエマルジョンの製造の前にゴム溶液中へ攪拌混入することである。もう1つは、油状可塑剤をヘンシエルミキサー中で活性充填剤、なかんづく活性カーボンブラックの表面へ施すことである。油状可塑剤を含有せる充填剤粉末を、水、乳化剤および充填剤より成る懸濁液または分散液の製造の際に方法に入れる。本発明方法における分散液は乳化助剤により安定されているが、懸濁液は例えば乳化剤の

ような乳化助剤を含有せず、不安定であり、かつ静置時に程度の差こそあれ急速に固体物質と液体とに分離する。

本発明による方法はその経過が以下に記述せる種々の方法で実施される。

第1工程において、場合により油状可塑剤を含有し、その粘度が40~40000 cPでありかつその固体成分が5~25%であつてよいゴム溶液を、5~200℃、有利に15~100℃の間の温度で、乳化剤および水酸化ナトリウムと共に少量の電解質高分子水溶性コロイド、有利に高分子ナトリウムポリアクリレートを含む水中に乳化する。第2工程において、場合により油状可塑剤を含有する固体充填剤を水中に懸濁するか、または湿潤剤の存在において水中に分散する。第3工程において、この両工程の分散系を合して安定かつ貯蔵可能な混合液とする。この混合液中へ、その後処理前に、場合により加硫に必要なすべての固体助剤、例えば老化防止剤、酸化亜鉛、硫黄および加硫促進剤

を混入することができる。この方法で得られた、すべての助剤を含有する水分散相を、場合によりアルカリ珪酸塩溶液を添加した、pH値が0.1~7の間、有利に1.0~3.5の間にある熱水中へ連続的に混入する。

沈殿工程および溶剤の除去は、1工程で有利に、大気圧を下廻るか、大気にあるかまたはこれを上廻る圧力において攪拌下に行なわれ、その場合温度はゴム溶剤と水との共沸点を上廻るよう選択される。この場合、場合により油状可塑剤を含有するゴム-充填剤コンパウンドは、非常に微粒状で非粘着性の形で生成する。沈殿後およびゴム溶剤の除去後に微粒状で生じるこれらのゴムコンパウンドから大部分の水を、例えば濾過または傾瀉により自体公知の方法に従い、例えば篩別装置、回転板状フィルタ、スッチェ、遠心分離機で除去しかつ自体公知の方法で、例えばベルト乾燥器、ドラム乾燥器、渦流動床-または噴霧乾燥装置、円板型乾燥機中で、有利に不断の運動下に乾燥する。こうして

得られたゴム-充填剤コンパウンドは流動性かつ粉末状である。

本発明による方法により得られた、油状可塑剤を含有する流動性粉末状のゴム-充填剤コンパウンド、殊にゴム-カーボンブラックコンパウンドは、油状可塑剤を含有する粉末状のゴムコンパウンドをエクストルダ中、カレンダーで、自動的トランスファー成形並びに射出成形機中に直接に供給することにより多種多様のゴム成形体を製造する際に實際上非常に重要である。

ゴム加工業者において、これらの粉末状ゴムコンパウンドに特定の助剤を添加しなければならぬ場合は、この混和は極めて簡単な攪拌系、例えば“レーデイゲミキサー、パーベンマイヤミキサーまたはヘンシエルミキサー”を使用して可能である。そこで、必要に応じ種々の充填剤ないしは添加物を含有する粉末状ゴムコンパウンドは直接に常用のゴム加工の最終工程に、すなわち成形工程に、これまで必要とされた

種々の混合工程に対する重い機械を省略して使用することができる。この可塑剤含有粉末状ゴム-充填剤コンパウンドは、タイヤトレッドの製造において特別な利点を提供する。この場合本発明による粉末コンパウンドは、自動化せる運搬-、計量-および混合装置を使用するための有利な前提条件を提供し、それにより非連続作業の大規模な装置と、低減せる設備費、エネルギー費および人件費を有する連続工程に転換することが可能となる。

以下に本発明による方法を実施例につき詳説する。

#### 例 1

280 l の攪拌オートクレーブに、空気および湿気を慎重に遮断し、ヘキサン合計 110 kg、ブタジエン 32.5 kg およびエチレングリコールジメチルエーテル 65 g を満たす。反応溶液を 71°C に加熱し、次いで n-ブチルリチウム 10.8 g を添加する。重合のはじまる間オートクレーブを加熱したり冷却したりせず、それに

よつて断熱反応が経過する。5 分後に重合は完了し、圧力と温度は 15.5 atü および 179°C に上昇した。変換率は 100% である。溶液は固形ポリブタジエン含量 22.8 重量% を有する。圧力下にある熱ゴム溶液へ、ジ-第3ブチル-p-クレゾール 162.5 g を添加する。その後、溶液を 20°C に冷却する。溶液の粘度は 34000 cP である。このポリブタジエンは下記の分析データを有する：

ムーニー粘度 (ML-4)	72
ゲル含有率	3.1%
トランス-1,4 成分の含有率	40%
シス-1,4 成分の含有率	25%
ビニル基 (1,2-成分) の含有率	35%

こうして得られたポリブタジエン溶液 100 kg を、“スプラトーン”型 (Type “Supraton”) 乳化機を使用し、高分子ナトリウムポリアクリレート〔商品名プレックス (PLEX) 5367F〕42.8 g およびラウリルアミン-オキシエチレート (一般式において  $X+Y=12$ ) 600 g

の存在において、水 100 kg 中に混入乳化する。

安定な水エマルジョンの pH 値を苛性ソーダ溶液の添加により 12.0 に調節する。このエマルジョンへ、ISAF カーボンブラック〔商品名“コラックス 6” (Corax)〕19.38 kg の水懸濁液 190.2 kg を攪拌混入する。得られた混合液を 12 時間の貯蔵後に、水 50 kg、10% 硫酸 13.5 kg および 26% ソーダ-水ガラス溶液 400 g の混合液を 90~95°C に加熱して成る水沈殿浴へ攪拌混入する。沈殿浴中の pH 値は 1.8~2.3 の間にある。溶剤ヘキサンを溜去する間、ゴムコンパウンドが非常に細かい微粒子で沈殿する。粒径は 1.0~10000 μ の間にある。ヘキサンを完全に除去した後、沈殿した生成物を吸引濾別し、水で洗浄しかつ真空中 75°C で乾燥する。流動性粉末状のゴム-カーボンブラックコンパウンドを得る。

#### 例 2

a) 280 l の攪拌オートクレーブに、空気お

よび湿気を慎重に遮断し、ヘキサン合計 104 kg、ブタジエン 22.88 kg、スチロール 3.12 kg およびエチレングリコールジメチルエーテル 26 g を満たす。反応溶液を 74°C に加熱し、次いで n-ブチルリチウム 9.9 g を添加する。重合のはじまる間、オートクレーブを加熱したり冷却したりせず、それによつて断熱反応が経過する。6 分後に変換率は 100% になる。溶液の温度は 154°C、圧力は 10.3 atü である。圧力下にある熱ゴム溶液へ、ジ-第3ブチル-p-クレゾール 130 g を添加する。この後に溶液を 20°C に冷却する。固体ブタジエン-スチロール共重合体の含量は 20 重量% である。溶液の粘度は 22000 cP である。得られたブタジエン-スチロール共重合体は下記分析データを有する：

ムーニー粘度 (ML-4)	76
スチロール含有率	12%
ブタジエン含有率	88%

ゲル含有率 2%

ブタジエン単位の立体構造:

トランス-1, 4成分 36%

シス-1, 4成分 28%

ビニル基(1, 2成分) 24%

ブロックスチロール含有率 3.2%

b) a) により製造された重合溶液 135 kg を、"スプラトーン"型乳化機を使用し、高分子ナトリウムポリアクリレート〔商品名プレックス(PLEX) 5367F〕31.2 g およびラウリルアミン-オキシエチレート(一般式において  $X+Y=12$ ) の存在において水 124 kg 中に乳化混入する。乳化工程中、pH 値を 10% 苛性ソーダ溶液 500 ml の添加により 12.2 に調整する。

c) ヘンシエルミキサー中で、油状可塑剤を含有するカーボンブラックを下記の方法で得る。内容 30 l のヘンシエルミキサーに、壁温 20~50℃で、HAFカーボンブラック〔商品名コラックス(CORAX) 9〕3 kg を満

水エマルジョン 60 kg と混合すると安定な混合液が生じる。この混合液を攪拌下に 16 時間貯蔵する。

f) e) により製造せる混合液を、16 時間の貯蔵時間後に、水 60 kg、10% 硫酸 5.12 kg および 26% ソーダ水ガラス溶液 344 g より成る、95℃に加熱せる混合液中へポンプで送る。ゴムコンパウンドはゴム溶剤へキサンの同時溜去の下に微粒状で析出する。水を分離し、水で後洗浄しかつ真空中 75℃で乾燥することにより、流動性粉末状の油状可塑剤を含有するゴム-カーボンブラックコンパウンドを得る。

### 例 3 (比較実施例)

例 1 により製造せるポリブタジエン溶液 100 kg を、ナトリウムポリアクリレートを添加せず、"スプラトーン"型の乳化装置中で、ラウリルアミン-オキシエチレート(一般式において  $X+Y=12$ ) 600 g を含有する水 75 kg で 30 分間均質化する。分散工程中、pH 値

たす。回転数 1600 r.p.m. を有するローターの運転開始後 3 分間に、まず 60~80℃に予熱せる、高い芳香族物質含有率を有する油状可塑剤〔商品名ナフトレン(NAFTOLEN) MV〕を、細孔を備えた人口孔を通して噴霧混入する。油状物添加の終了後、分配を完全にするため、ローターをさらに 2 分間回転させる。5 分間の総混合時間の後にカーボンブラック-可塑剤-油状物の混合物は、カーボンブラックに特有の粉塵を有しない微細な粉末で存在し、流動性の阻害および如何なる焼けの傾向も示さない。

d) このカーボンブラック-油状可塑剤混合物 4.05 kg を、ウルトラ-タラックス型(Typ Ultra-Turrax)の乳化装置を使用し、ラウリルアミン-オキシエチレート(一般式において  $X+Y=12$ ) 76.5 g の存在において水 46.2 l 中に分散する。

e) このカーボンブラック-油状可塑剤分散液を、b) により製造せる、ゴム溶液の安定な

は苛性ソーダ溶液の添加により 12.0 に調節する。乳化装置の停止後、撥エマルジョンは破壊し、ゴム溶液と水に分離する。安定なエマルジョンは得られない。

### 例 4 (比較実施例)

例 2 により製造せる、ブタジエン-スチロール共重合体の溶液に、ナトリウムポリアクリレートの添加を除いて例 2 b) に記載せるように乳化工程を施す。安定なエマルジョンは得られない。乳化装置の停止後に、この系は破壊し、ゴム溶液と水に分離する。

### 例 5

a) ブタジエンを、ヘキサン中で触媒としての Li-ブチルを使用して溶液重合することにより得られた、ビニル基成分 35% およびムーニー粘度 93 を有するポリブタジエンの 10% 溶液 30 kg を、"スプラトーン"型乳化装置を使用し、ラウリルアミン-オキシエチレート(一般式において  $X+Y=12$ ) 180 g の存在において水 29.82 l 中に混入乳化

する。pH 値は乳化工程中 10 %苛性ソーダ溶液で 11.5 に調節する。生じる安定なエマルジョンへ高分子ナトリウムポリアクリレート〔商品名プレックス (PLEX) 5367F〕の 1 %水溶液を攪拌混入する。

- b) 例 2 c) により製造せるカーボンブラック-油状可塑剤混合物 4.05 g を、“ウルトラ-タラックス”型乳化装置を使用し、ラウリルアミン-オキソエチレート(一般式において  $X+Y=12$ ) 12.15 g の存在において水 16.2 g 中に分散させる。得られた分散液を、例 5 a) により得られたゴム溶液の水エマルジョンと混合する。
- c) 上記の例 5 a) および 5 b) により製造せる水分散液を合せることにより、安定な、攪拌下に貯蔵可能な均質混合液を得る。
- d) 上記の例 5 c) により製造せる、高分子ナトリウムポリアクリレート〔商品名プレックス (PLEX) 5367F〕により安定化された混合液を、水 50 kg、26 %ソーダ水ガラス

溶液 243 g および 10 %硫酸 102 g より成る 95℃の熱水沈殿浴へポンプで送入する。ゴムコンパウンドがヘキサンの蒸発下に微粒状で沈殿する。水との分離と乾燥により、油状可塑剤を含有する粉末状ゴム-カーボンブラックコンパウンドを得る。

#### 例 6 (比較実施例)

例 5 a) により製造せる、ポリブタジエンと水より成るエマルジョンは、例 5 b) により得られたカーボンブラック分散液と合する前に、ナトリウムポリアクリレートで安定化しない。ポリアクリレート不含のエマルジョンとカーボンブラック-油状可塑剤混合物の分散液とより成る混合液は不安定である。1 分後に濃稠化過程が始まる。混合液はクリーム状となり、かつ 30 分以内にゴム溶液を分離する。

以下に本発明の実施態様を列記する。

- (1) 電解質高分子水溶性コロイドが、100000 ~ 200000 の間、有利に 250000 ~ 150000 の間の分子量を有する高分

子ナトリウムポリアクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲記載の方法。

- (2) 高分子ナトリウムポリアクリレートを、ゴム溶液に対し 0.001 ~ 0.5 重量%、有利に 0.005 ~ 0.1 重量%の間の量で使用することを特徴とする特許請求の範囲および上記 1 項記載の方法。
- (3) 40 ~ 40000 cP の粘度を有するゴム溶液を使用することを特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 2 項記載の方法。
- (4) 25 %までの固体物質含量を有するゴム溶液を使用することを特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 3 項記載の方法。
- (5) ゴムとして、リチウム重合により得られた、ビニル基成分 8 ~ 50 %を有するポリブタジエンを使用することを特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 4 項記載の方法。
- (6) ポリブタジエンが、断熱的リチウム重合により得られ、かつビニル基成分 25 ~ 50 %を含有することを特徴とする特許請求の範囲

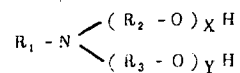
および上記 1 ~ 5 項記載の方法。

- (7) ゴムとして、重合触媒としてリチウムの存在において製造せる、ブタジエンとスチロール最高 60 重量%との共重合体であつてブタジエン 8 ~ 30 %が 1, 2 - 位に結合されているものを使用することを特徴とする特許請求の範囲および上記 1 ~ 4 項記載の方法。
- (8) 共重合体はブタジエンとスチロールとの断熱重合により得られ、かつ共重合体に含有されるポリブタジエンはビニル基成分 8 ~ 30 %を有することを特徴とする上記 7 項記載の方法。
- (9) ゴムとして、触媒としてリチウムの存在において製造せる、ブタジエンとスチロール最高 60 重量%とのブロック共重合体であつて、それに含有されているポリブタジエンがビニル基成分 8 ~ 30 %を有するものを使用することを特徴とする上記 8 項記載の方法。
- (10) ゴム溶液がブタジエンとスチロール最高 40 重量%との統計的リチウム-共重合体を含有



し、該共重合体においてブタジエン 8 ~ 30  
% が 1, 2 - 位で結合されていることを特徴  
とする上記 9 項記載の方法。

(11) 乳化剤として式：



[ 式中  $R_1$  は C 原子数 1 ~ 20、有利に C - 原子  
数 12 ~ 18 を有するアルキル - およびア  
ルケニル基、 $R_2$  および  $R_3$  はエチレン - また  
はプロピレン基、および X および Y は 1 ~ 80  
の間の、有利に 6 ~ 20 の整数を表わす ] の  
アルキルアミン - オキシアルキレートを使用  
することを特徴とする特許請求の範囲および  
上記 1 ~ 10 項記載の方法。

## 5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
( ) <del>図面</del>	通
(2) 委任状	1 通
(3) 優先権証明書	1 通
( ) 出願審査請求書	通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

### (1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国マール・ノイマルクシントラーセ 4

氏名 カール・ハインツ・ノルトジーク

### (2) 代理人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之屋 303番地の8  
ナハシウエノヤ  
チュウショウキギョウカイカン  
中小企業会館 301号室

氏名 弁護士 ラインハルト・アインゼル

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

(ほか 1 名)